Über einige Derivate

der

p-Oxybenzoësäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM SONNABEND, DEN 13. DEZEMBER 1890

VON

WERNER KRONE

AUS OBER-PEILAU II.

OPPONENTEN:

H. KOCH, Dr. phil.
E. BOUSSET, cand. phil.
H. LÜDERT, cand. phil.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0167

Einleitung.

Die p-Oxybenzoësäure oder Salze derselben kommen in der Natur fertig gebildet nicht vor; jedoch wird sie aus einigen Pflanzenharzen durch eine einfache Operation und teilweise in recht guten Ausbeuten gewonnen, worauf ich noch zurückkommen werde.

Zuerst erwähnt wird die p-Oxybenzoësäure von Saytzew,[1]) welcher sie erhielt, als er Anissäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\OCH_3\end{cases}$ mit conc. wässriger Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren 12 bis 16 Stunden lang auf 120° bis 130° erhitzte und den Röhreninhalt nach Verjagen des dabei gebildeten Jodmethyls eindampfte. Er sprach diese dritte isomere Oxybenzoësäure als Parasäure an, eine Annahme, welche bald durch weitere Arbeiten bestätigt wurde. Gleichzeitig nämlich machte G. Fischer einen Versuch, welcher ihm dieselbe, eben gefundene Säure lieferte.[2]) Er leitete in eine zum Sieden erhitzte wässrige Lösung (120—130 T. Wasser) von p-Amidobenzoësäure (1 T.) salpetrige Säure mittelst einer mit feiner Spitze versehenen engen Gasleitungsröhre in langsamem Strome ein. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung und Dunkelfärbung der Lösung ging die Reaktion vor sich, welche bei eintretender Trübung vollendet war. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte p-Oxybenzoësäure aus, welche durch Schmelzpunkt und Analysen mit der oben beschriebenen identifiziert wurde.

[1]) Saytzew. Ann. 127. S. 129.
[2]) G. Fischer. Ann. 127. S. 145.

Sobald nun die p-Oxybenzoësäure einigermassen charakterisiert war, gelang es in kurzer Zeit, sie aus mehreren Naturprodukten und vielen chemischen Stoffen zu gewinnen.

Die Kalischmelze erwies sich zunächst als geeignetes Mittel, um aus einigen Harzen, Benzoë, Aloë und Drachenblut die p-Oxybenzoësäure, bezüglich ihr Kaliumsalz darzustellen.[1]) Doch war die Ausbeute bei diesen drei Harzen nicht gleich gross; denn bei der Schmelze von Benzoë und Drachenblut wird sie durch reichliche Bildung von Nebenprodukten als Benzoësäure, Brenzcatechin bezüglich Phloroglucin und einer Säure von der Formel $C_{14} H_{12} O_7$, stark beeinträchtigt, aus 1 Pfund Aloë dagegen erhielt man an 34 g rohe Säure, was zu jener Zeit als besonders günstiges Resultat angesehen wurde.

Noch reichlichere Mengen der Säure lieferte Hlasiwetz und Barth das Acaroïdharz, aus welchem sie auf gleiche Weise isoliert wurde,[2]) nämlich 10—12 % des Harzes, woraufhin dieselben dieses Harz als bestes Material zur Darstellung der p-Oxybenzoësäure empfahlen.

Auch Carthamin, ein in den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel, Carthamus tinctorius, enthaltener roter Farbstoff wird durch dasselbe Agens in p-Oxybenzoësäure unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure übergeführt[3]), während Tyrosin durch die Kalischmelze in p Oxybenzoësäure, Ammoniak und Essigsäure gespalten wird:[4])

$$C_9 H_{11} NO_3 + H_2 O + O = C_7 H_6 O_3 + C_2 H_4 O_2 + NH_3$$

Etwa fünf Jahre später gelang es Barth reines p-Kresol durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Ätzkali, wobei zunächst die Kaliumverbindung des Kresols $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OK \end{cases}$ entsteht, unter starker Wasserstoffentwickelung in die p-Oxybenzoësäure umzuwandeln[5]), bald darauf dieselbe durch Oxy-

[1]) Hlasiwetz und Barth. Ann. 134. S. 276.
[2]) Dieselben. Ann. 139. S. 78.
[3]) Malin. Ann. 136. S. 117.
[4]) Barth. Ann. 136. S. 111.
[5]) Derselbe. Ann. 154. S. 359.

dation von Benzoësäure mit Kaliumhydrat zu erhalten[1]). Dieselbe eigentümliche Oxydation war auch früher schon von demselben Autor erwähnt worden. Er hatte nämlich durch Einwirkung von P_2O_5 auf Bittermandelöl ein kolophoniumartiges Harz, das sogenannte Bittermandelölharz, gewonnen, aus welchem bei Behandlung mit 4 T. Kalihydrat in der oft beschriebenen Weise p-Oxybenzoësäure und Benzoësäure resultierten.[2])

Von anderer Seite wurden als Reaktionsprodukte einer Schmelze von chlorbenzylsulfosaurem Kali mit dem doppelten Gewicht Kalihydrat, wobei sich die Masse unter lebhafter Wasserstoffentwickelung stark bräunt, p-Oxybenzoësäure und Salicylsäure in nahezu gleichen Verhältnissen gefunden.[3])

Auch das Kalisalz der p-Sulfobenzoësäure geht bei der gleichen Behandlung in das Salz der p-Oxybenzoësäure über.[4])

Der Vollständigkeit wegen ist zu erwähnen, dass Ladenburg bei der Zersetzung des Anisöls durch Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kali neben Anol geringe Mengen von p-Oxybenzoësäure aus der Mutterlauge abscheiden konnte,[5]) und dass Barth ein zweites Mittel, sie aus der Anissäure zu erhalten, in der vielfach verwendeten Kalischmelze fand.[6])

Zum Schluss habe ich noch die Umsetzung des p-kresolätherschwefelsauren Kalis[7]) anzuführen, welches man mit Ätzkali (1:1) mengt, in wenig Wasser löst und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt; dazu lässt man etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumpermanganat in vierprozentiger Lösung allmählich zutropfen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt aus der heiss filtrierten Lösung p-Oxybenzoësäure in fast theoretischer Ausbeute aus.

Alle bisher aufgeführten Bildungsweisen wurden jedoch übertroffen durch die wichtige Synthese der p-Oxybenzoë-

---

[1]) Barth. Ann. 164. S. 141.
[2]) Derselbe. Ann. 139. S. 88.
[3]) Vogt u. Henninger. Ann 165. S. 374.
[4]) Remsen. Ann. 178. S. 276.
[5]) Ladenburg. Ann. Suppl. 8 S. 87.
[6]) Barth. Zeitschr. f. Chemie 1866. S. 650.
[7]) Heymann u. Königs. Ber. XIX. 705.

säure, welche Kolbe im Jahre 1874 gelegentlich seiner Untersuchungen über die Salicylsäure fand. Derselbe teilte schon längere Zeit vorher[1]) mit, dass durch Einwirken von Kohlensäure auf Phenol, in welchem chemisch reines Kalium aufgelöst ist, p-Oxybenzoësäure sich leicht und reichlich bilde. Diese Methode, welche seitdem die beste geblieben ist zur Herstellung grösserer Quantitäten, wurde in vielen Versuchen von ihrem Autor und seinen Schülern der genauesten Prüfung auf Ausgiebigkeit, Bildung von Nebenprodukten u. s. w. unterzogen, deren Resultate wohl genug allgemeines Interesse beanspruchen dürften, um hier einen Platz zu finden. Während Kolbe nämlich anfangs[2]) zu bemerken glaubte, dass die Gegenwart von Natrium die in Rede stehende Reaktion dahin modifiziere, dass mehr Salicylsäure als p-Oxybenzoësäure entstehe, dann, dass nicht Natrium, sondern zu niedrige Temperatur beeinträchtigend gewirkt hätte, stellte sich zunächst heraus,[3]) dass auch die Temperatur allein nicht massgebend sein könne für bevorzugte Bildung der einen oder anderen Isomeren; denn beim Erhitzen von Phenol mit Natrium statt Kalium im Kohlensäurestrom auf 200—220°, ja auf 240—280° erhielt er keine Spur von p-oxybenzoësaurem Natron, sondern nur basisch salicylsaures Salz.

In Verfolgung dieser Beobachtungen wurde nun ein Versuch angestellt, welchen ich, da er mit jenen im engsten Zusammenhang steht, hier einschieben will.[4]) Es wurde nämlich trockenes salicylsaures Kali in einer Retorte auf 220° erhitzt, bis kein Phenol mehr überging; die rückständige Salzmasse wies keine Spur von Salicylsäure mehr auf, sondern bestand lediglich aus neutralem p-oxybenzoësaurem Kali. Der gleiche Versuch mit salicylsaurem Nafron lieferte dagegen neben Phenol und Kohlensäure nur neutrales Natrium-

[1]) Kolbe. Journ. f. prakt. Chem. (2) 8. S. 336.
[2]) Kolbe u. Hartmann. Journ. f. prakt. Chem. (2) 10. S. 100.
[3]) Mohr. Journ. f. prakt. Chem. (2) 10. S. 102.
[4]) Kolbe u. Ost. Journ. f. prakt. Chem. (3) 11. S. 24.

salz der Salicylsäure, und ebenso, wie das Natronsalz verhalten sich auch das Barium-, Strontium-, Kalk- und Magnesiumsalz der Salicylsäure.

Aus all' diesen Beobachtungen bildeten sich als beste Verhältnisse zur Gewinnung von p-Oxybenzoësäure aus Phenolkalium die folgenden heraus:[1])

Da bei niederer Temperatur aus Phenolkalium und Kohlensäure immer nur Salicylsäure entsteht, so ist es angebracht, mit dem Einleiten von CO_2 erst bei 180°, der für die Reaktion geeignetsten Temperatur, zu beginnen, vorher aber zwecks Ausschliessung von Luft im Wasserstoffstrom zu erhitzen, wodurch bessere Ausbeuten erzielt werden, als bei Luftzutritt. Reinstes Phenolkalium, aus Phenol und metallischem Kalium hergestellt, liefert so etwa 90% der Säure, durch Kalihydrat gewonnenes Phenolkalium dagegen nur 80%. Ist die berechnete Menge Phenol abdestilliert, so lässt man im Kohlensäurestrom erkalten. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung des Retorteninhaltes, die p-Oxybenzoësäure als braunes, krystallinisch-körniges Pulver, welches durch Kochen mit Tierkohle gereinigt wird; etwaige Spuren von Salicylsäure können durch Chloroform entfernt werden, welches die Salicylsäure leicht, die p-Oxybenzoësäure aber kaum aufnimmt.

Endlich ist es doch noch gelungen, die Bildung von p-Oxybenzoësäure, allerdings in sehr kleinen Mengen, auch beim Erhitzen von Phenolnatrium im Kohlensäurestrom namentlich bei Innehalten einer Temperatur von 160° zu beobachten,[2]) und zwar fand sie sich nach Ausscheiden der Salicylsäure in der Mutterlauge vor.

Eine letzte Synthese der beiden Isomeren, der p-Oxybenzoësäure und der Salicylsäure, beruht darauf,[3]) dass man Natron- oder Kalilauge mit Alkohol verdünnt, nach Zusatz von Phenol und $C Cl_4$ zwei bis drei Tage in zugeschmolzenen

---

[1]) Hartmann. Journ. f. prakt. Chem. (2) 16. S. 39.
[2]) Ost. Journ. f. prakt. Chem. (2) 20. S. 208.
[3]) F. Tiemann u. Reimer. Ber. IX. 1285.

Röhren einer Temperatur von 100° aussetzt; es bildet sich mehr p-Oxybenzoësäure als Salicylsäure:

$$C_6H_5ONa + CCl_4 + 5\,NaOH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + 4\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Diesen geschichtlich-synthetischen Ausführungen lasse ich eine kurze Beschreibung der p-Oxybenzoësäure folgen: dieselbe krystallisiert aus Wasser in kleinen, monoklinen Prismen mit 1 Molek. Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert; sie schmilzt dann erst bei 210°.

Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Äther, sehr wenig in Chloroform[1]), wodurch sie von der leicht löslichen Salicylsäure getrennt werden kann, und in Schwefelkohlenstoff, welcher dazu dient, sie von der Benzoësäure zu scheiden.[2])

Die p-Oxybenzoësäure giebt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung einen gelben Niederschlag, welcher im Überschuss löslich ist.

Bei raschem Erhitzen zerfällt sie fast vollständig in CO_2 und Phenol. Erhitzt man sie aber auf 300 — 350°, so destillieren erst Phenol, Wasser, ein Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$, p-Oxybenzoësäure und wenig Phenylester derselben über, während im Rückstande Anhydride der Formeln $C_{14}H_{10}O_5$ und $C_{21}H_{14}O_7$ hinterbleiben, welche bei noch stärkerem Erhitzen in p-Oxybenzid übergehen.[3])

Besonders interessieren dürfte die in engster Beziehung zu der oben erwähnten Umlagerung der Salicylsäure in ihre Isomere stehende umgekehrte Wandlung der p-Oxybenzoësäure in Salicylsäure,[4]) welche eintritt, wenn man p-oxybenzoësaures Natron im Kohlensäurestrom auf 280—295° erhitzt.

Von überschüssigem Bromwasser wird sie ebenso wie die Salicylsäure in CO_2 und Tribromphenol zerlegt.

---

[1]) s. v. Kolbe. Journ. f. prakt. Chem. (2) 28. S. 102.
[2]) Barth, Hlasiwetz. Ann. 134. S. 270.
[3]) Klepl. Journ f. prakt. Chem. (2) 28. S. 194.
[4]) Kupferberg. Journ. f. prakt. Chem. (2) 16. S. 427.

Auch in Bezug auf ihre Salzbildung ist die p-Oxybenzoësäure recht gründlich untersucht worden. So sind dargestellt das Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalz,[1]) welche sämtlich leicht löslich sind und mehr oder weniger Krystallwasser einschliessen; ferner das einbasische Bariumsalz[2]) $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$, welches in Rhomboëdern oder mit 1 Molek. H_2O in Nadeln krystallisiert,[3]) und das neutrale Bariumsalz $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right\rangle Ba$,[4]) welches durch Fällen des sauren Salzes mit Barytwasser als sandiges, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver erhalten wird.

Endlich sind auch die Salze von Zink, Cadmium, Kupfer und Silber dargestellt, sowie das besonders charakteristische einbasische Bleisalz $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$, welches in silberglänzenden Blättchen krystallisiert.[5])

Zum Schluss füge ich noch die wichtigsten Derivate der p-Oxybenzoësäure an. Der Methylester wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen von p-Oxybenzoësäure, Ätzkali und Jodmethyl gewonnen[6]); den Äthylester erhält man nach der üblichen Methode durch Einleitung von HCl in die alkoholische Lösung der Säure.[7]) Beides sind wohlkrystallisierte Körper; desgleichen der Dimethyläther, während der Diäthyläther flüssig ist. Zur Darstellung derselben verfährt man nach der bei dem Methylester angegebenen Methode unter Anwendung von 2 Molek. KoH und 2 Molek. JCH_3 bezüglich JC_2H_5 auf 1 Molek. Säure. Der erstere wird auch durch Destillation von Anissäure mit Holzgeist und Schwefelsäure erhalten:[8]) Anissäuremethylester

---

[1]) Hartmann, Saytzew, Barth u. Hlasiwetz. Ann. 134. S. 272.
[2]) Hartmann.
[3]) Barth, Hlasiwetz. l. c.
[4]) Barth. Zeitschr. f. Chem. 1866. 646.
[5]) Barth. Hlasiwetz. l. c.
[6]) Ladenburg, Titz. Ann. 141. S. 250.
[7]) Graebe. Ann. 139. S. 146.
[8]) Cahours. Ann. 56. 311.

$C_6H_4\begin{cases}CO_2CH_3\,(1)\\OCH_3\quad(4)\end{cases}$. Wie schon erwähnt, ist ferner bekannt der Phenylester $C_6H_4\begin{cases}CO_2C_6H_5\\OH\end{cases}$, welcher bei der Destillation der Säure in kleinen Mengen mit übergeht.[1]) Um ihn zu isolieren, treibt man aus dem Destillat das Phenol mit Wasserdampf über und zieht den Rückstand mit Chloroform aus, woraus der Phenylester in derben, rhombischen Tafeln krystallisiert. Der Diphenylester entsteht bei der Destillation von p-Oxybenzid im Kohlensäurestrom[2]) und wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder einstündiges Erhitzen mit conc. HCl auf 200° verseift.

Das Anhydrid $(C_6H_4(OH)CO)_2O$ ist nicht bekannt, wohl aber sein Methyläther, das Anissäureanhydrid $(C_6H_4(OCH_3)CO)_2O$, und ein inneres Anhydrid, welches jedenfalls eine polymolekulare Verbindung der Formel $\left(C_6H_4\begin{cases}CO-\\O-\end{cases}\right)$ ist, das bei der Destillation der p-Oxybenzoësäure angeführte p-Oxybenzid.

Zur Vervollständigung der Derivate fehlt noch ferner ein p-Oxybenzoësäurechlorid $C_6H_4\begin{cases}COCl\\OH\end{cases}$, während das Amid $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\,(1)\\OH\quad(4)\end{cases}$ beim Erhitzen des Monomethyl- oder -äthylesters mit conc. wässrigem Ammoniak (33 %) während 10 Stunden auf 120—130° im zugeschmolzenen Rohre entsteht.[3]) Endlich ist auch das hier am meisten interessierende Nitril $C_6H_4\begin{cases}CN\,(1)\\OH\,(4)\end{cases}$ durch Erhitzen eines innigen Gemenges von p-oxybenzoësaurem Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom neben

[1]) Klepl. Journ. f. prakt. Chem. (2) 28. 214.
[2]) Derselbe. Journ f. prakt. Chem. (2) 28. 199.
[3]) Hartmann. Journ. f. prakt. Chem (2) 16. 50.

Phenol erhalten worden.[1]) Auf diese Weise wurden jedoch nur 9—10% des Salzes an reinem Nitril erzielt. Ich verwandte daher p-Oxybenzaldehyd zur Darstellung des mir als Ausgangsmaterial zu der experimentellen Arbeit dienenden Nitrils, da derselbe durch die Synthese von F. Tiemann und Reimer[2]) leicht zugänglich und in reinstem Zustande käuflich geworden ist. Auch bei dieser Reaktion von Chloroform mit Phenol und Natronlauge entsteht gleichzeitig der Salicylaldehyd. Dieselbe verläuft also vollkommen analog der von denselben Autoren gefundenen Synthese der p-Oxybenzoësäure, welche oben erwähnt worden ist.

Den p-Oxybenzaldehyd führte ich auf die bekannte Weise[3]) in das p-Oxybenzaldoxim $C_6H_4\begin{cases}CHNOH(1)\\OH\quad(4)\end{cases}$ und dieses in das Acetyl-p-oxybenzonitril über.[4]) Letzteres löste ich in verdünnter NaOH unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, säuerte mit Schwefelsäure an und schüttelte nach dem Erkalten wiederholt mit Äther aus. Das in grossen rhombischen Tafeln zurückbleibende Nitril wurde gut abgepresst, um die anhaftende Essigsäure zu entfernen und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, bis es glatt bei 113° schmolz. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

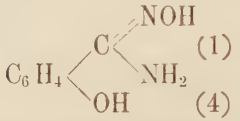
I. 0,2299 g Substanz gaben 0,5937 g CO_2 und 0,0954 g H_2O;
II. 0,1529 g Substanz gaben 16,2 ccm Stickstoff bei 220° C. und 755,9 mm Druck.

Theorie:		Versuche:	
		I.	II.
$C_7 = 84 = 70{,}58\%$		C = 70,42%	—
$H_5 = 5 = 4{,}20$ „		H = 4,61 „	—
$N = 14 = 11{,}76$ „		N = —	11,99%
$O = 16 = 13{,}46$ „		O = —	—
119	100,00		

[1]) Hartmann. Journ. f. prakt. Cem. (2) 16. 54.
[2]) F. Tiemann u. Reimer. Ber. IX. 824.
[3]) Lach. Ber. XVI. 1785.
[4]) Derselbe. Ber. XVII. 1572.

Experimenteller Teil.

p-Oxybenzenylamidoxim.



Das, wie angegeben, dargestellte und gereinigte p-Oxybenzonitril wurde in conc. alkoholischer Lösung mit ebenfalls conc. wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda gemengt und bis zu völlig klarer Lösung Alkohol bezüglich Wasser zugegeben.

Durch zehnstündiges Digerieren dieses Gemisches in Verschlussflaschen bei ca. 70° erfolgte nach der von Ferd. Tiemann gefundenen Reaktion[1]) die Bildung des gewünschten Amidoxims, welches beim Erkalten der Flüssigkeit in einer Ausbeute von ca. 80% des angewandten Nitrils sofort fast rein krystallisierte. Zu bemerken ist hierbei, dass möglichst reines Nitril ein Haupterfordernis ist zur Gewinnung reinen Amidoxims, da dieses, einmal verunreinigt, nach jeder Krystallisation stärkere Verunreinigungen aufwies, als ihm vorher anhafteten. Das aus reinem Nitril, wie erwähnt, direkt krystallisierte Amidoxim dagegen konnte sofort weiter verarbeitet oder durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder Fällen aus absolut alkoholischer Lösung durch Ligroïn zu analytischen Zwecken gereinigt werden.

Das p-Oxybenzenylamidoxim schmilzt bei 153° unter Zersetzung, welche sich durch eine tiefe Rotfärbung, sowie durch lebhaftes Aufschäumen kundgiebt.

Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren, sehr schwer oder garnicht löslich ist es in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Aceton.

[1]) Fred. Tiemann Ber. XVII. 128.

Mit Eisenchlorid giebt das p-Oxybenzenylamidoxim die bekannte rotbraune Färbung, mit Fehlingscher Lösung gagegen keinen Niederschlag, wie dies in neuester Zeit auch bei anderen Amidoximen beobachtet worden ist, welche noch ein Phenolhydroxyl enthalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

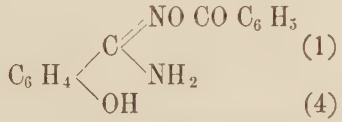
I. 0,1809 g Substanz gaben 0,3658 g CO_2 und 0,0922 g H_2O;

II. 0,2036 g Substanz gaben 32,4 ccm Stickstoff bei 20° C. und 756,8 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_7 =	84 =	55,26%	C =	55,14%	—
H_8 =	8 =	5,26 „	H =	5,65 „	—
N_2 =	28 =	18,42 „	N =	—	18,20%
O_2 =	32 =	21,05 „	O =	—	—
	152	100,00			

Um das p-Oxybenzenylamidoxim recht zu charakterisieren, wurden ausser dem wohlkrystallisierten salzsauren Salz, welches bei 179° unter Zersetzung schmilzt, einige Derivate untersucht, sowie die Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid als eine der interessantesten Amidoximreaktionen[1]) ausgeführt. Abgesehen von den Darstellungsmethoden, bei welchen einige bemerkenswerte Abänderungen getroffen werden mussten, verliefen alle vorgenommenen Reaktionen glatt, wie die folgenden Resultate zeigen werden.

Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim.



Das Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim erhielt ich eigentümlicher Weise, als ich Natriumalkoholat (2 Molek.) mit p-Oxybenzenylamidoxim (1 Molek.) in alkoholischen Lösungen

[1]) Ferd. Tiemann u. Schulz. Ber. XVIII. S. 2459.

mengte und in der Kälte allmählich Benzoylchlorid (2 Molek.) mit Äther verdünnt zutropfen liess, eine Methode, welche sonst angewendet wurde, um zwei Benzoylgruppen in ein derartiges Oxybenzenylamidoxim einzuführen. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen war, filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und fällte das Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim nach Verdunsten des Äthers durch Wasser. Zwecks Entfernung des beigemengten Benzoësäureäthylesters, welcher durch den Geruch deutlich wahrnehmbar ist, wäscht man das Produkt wiederholt mit sehr wenig kaltem Alkohol und saugt gut ab. Man erhält es schliesslich nach mehrmaligem Fällen mit heissem Wasser aus heisser alkoholischer Lösung rein als weisse, sich leicht an der Luft etwas rötlich färbende, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

Dieselben werden leicht aufgenommen von Alkohol, Äther, Benzol und Alkalien, aber nicht von Wasser und Säuren.

Die Analysen des Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxims gaben folgende Zahlen:

I. 0,1843 g Substanz gaben 0,4420 g CO_2 und 0,0840 g H_2O;

II. 0,1732 g Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 27°C und 760,3 mm Druck.

Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
C_{14} = 168 =	65,62%	C =	65,40%	—
H_{12} = 12 =	4,70 „	H =	5,06 „	—
N_2 = 28 =	10,93 „	N =	—	10,91%
O_3 = 48 =	18,75 „	O =	—	—
256	100,00			

Dass dem oben beschriebenen Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim die oben angeführte Formel

(1) (4)

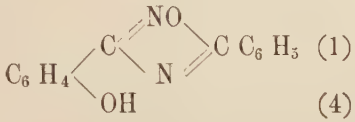
und nicht die folgende

(1) (4)

zukommt, erhellt

deutlich daraus, dass dasselbe durch kurzes Kochen mit wässriger Kalilauge leicht übergeht in das:

p-Oxybenzenylazoximbenzenyl.



Das p-Oxybenzenylazoximbenzenyl wird, wie angegeben, dargestellt, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser rein als glänzende, weisse Blättchen erhalten, welche bei 183° schmelzen.

Es ist leicht löslich in Alkali, sowie in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser und Säuren.

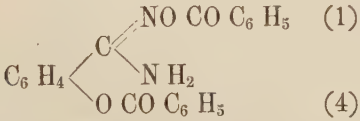
Die Analysen des p-Oxybenzenylazoximbenzenyls gaben folgende Zahlen:

I. 0,1442 g Substanz gaben 0,3729 g CO_2 und 0,0600 g H_2O;

II. 0,1364 g Substanz gaben 14,75 ccm Stickstoff bei 26 bis 26,5° C und 759,8 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	
C_{14} = 168 =	70,59 %	C =	70,52 %	—	
H_{10} = 10 =	4,20 „	H =	4,62 „	—	
N_2 = 28 =	11,77 „	N =	—	12,05 %	
O_2 = 32 =	13,44 „	O =	—	—	
238	100,00				

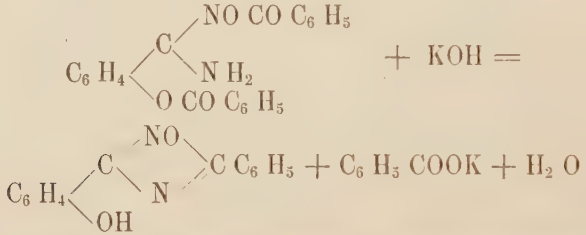
Dibenzoyl-p-oxybenzenylamidoxim.



Das zweifach benzoylierte p-Oxybenzenylamidoxim bildete sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in grossem Überschuss auf das in Kalilauge gelöste p-Oxybenzenylamidoxim nach der Baumann'schen Methode. Zur Reinigung

des körnig ausgeschiedenen Produkts wurde dieses wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann aus Alkohol mit Wasser gefällt, woraus es als feine, seidenweiche, schneeweisse Nadeln gewonnen wurde, welche endlich aus heissem Benzol analysenrein ausfielen und nun den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Das Dibenzoyl-p-oxybenzenylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Äther und heissem Benzol und ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch Kochen mit Kalilauge wird dasselbe leicht in das soeben beschriebene p-Oxybenzenylazoximbenzenyl übergeführt:



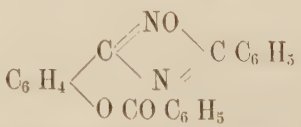
Die Analysen des Dibenzoyl-p-oxybenzenylamidoxims gaben folgende Zahlen:

I. 0,1840 g Substanz gaben 0,4740 g CO_2 und 0,0804 g H_2O;

II. 0,1086 g Substanz gaben 7,5 ccm Stickstoff bei 21° C und 760,8 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_{21} = 252 =	70,00 %	C =	70,02 %	—
H_{16} = 16 =	4,44 „	H =	4,85 „	—
N_2 = 28 =	7,78 „	N =	—	7,99 %
O_4 = 64 =	17,78 „	O =	—	—
360	100,00			

Benzoyl-p-oxybenzenylazoximbenzenyl.



Kocht man Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim mit wässe-

riger Kalilauge kurz auf, so geht es in das p-Oxybenzenylazoximbenzenyl über, welches man nach dem Erkalten der Lösung mit Benzoylchlorid im Überschuss nach der Baumann'schen Methode behandelt. Die abgeschiedene körnige Masse wurde mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem sie nun in weissen Nädelchen krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 140° C liegt.

Dieselben sind leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

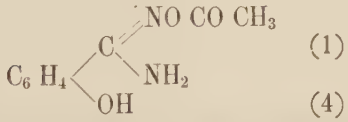
Die Analysen zeigten, dass in der That das Benzoyl-p-oxybenzenylazoximbenzenyl entstanden war:

I. 0,1538 g Substanz gaben 0,4148 g CO_2 und 0,0617 g H_2O;

II. 0,1036 Substanz gaben 7,7 ccm Stickstoff bei 23° C und 752,7 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
				I.	II.
C_{21} = 252 =	73,68%	C =	73,55%	—	
H_{14} = 14 =	4,09 „	H =	4,45 „	—	
N_2 = 28 =	8,19 „	N =	—	8,34%	
O_3 = 48 =	14,04 „	O =	—	—	
342	100,00				

Acetyl-p-oxybenzenylamidoxim.



Lässt man gut gekühltes Essigsäureanhydrid auf p-Oxybenzenylamidoxim in molekularen Mengen einwirken, indem man ersteres tropfenweise zu dem in einer Schale befindlichen Amidoxim zufügt, so resultiert bei längerem Stehen der Masse ein allmählich fest werdender Brei, den man zum Schluss, mit Wasser verrieben, noch einige Zeit sich selbst überlässt. Alsdann saugt man ab und krystallisiert aus heissem Alkohol um oder fällt besser das so erhaltene Acetyl-p-oxybenzenyl-

amidoxim aus mässig warmer absolut-alkoholischer Lösung durch Ligroïn.

Dasselbe schmilzt bei 122,5° C, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Chloroform.

Die Analysen des Acetyl-p-oxybenzenylamidoxims gaben folgende Zahlen:

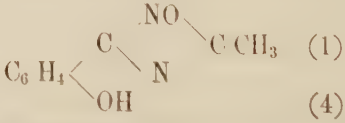
I. 0,1866 g Substanz gaben 0,3790 g CO_2 und 0,0943 g H_2O;

II. 0,2216 g Substanz gaben 27,1 ccm Stickstoff bei 17° C und 765,8 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	
C_9 = 108 =	55,67 %	C =	55,39 %	—
H_{10} = 10 =	5,15 „	H =	5,61 „	—
N_2 = 28 =	14,44 „	N =	—	14,35 %
O_3 = 48 =	24,74 „	O =	—	—
194	100,00			

Auch bei dem Acetylderivat gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzt hatte und nicht in das Phenolhydroxyl eingetreten war, durch Überführen in das entsprechende Azoxim, doch nicht mit derselben Leichtigkeit, wie bei dem oben beschriebenen Benzoylprodukt. Weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure trat die gewünschte Reaktion ein; sondern diese war nur durch Erhitzen mit Wasser auf ca. 100° unter Druck zu erreichen. In der schwach rosa gefärbten, ausgeschiedenen Substanz fand ich das in Folgendem weiter behandelte p-Oxybenzenylazoximäthenyl wieder.

p-Oxybenzenylazoximäthenyl.



(1)

(4).

Zur Darstellung des p-Oxybenzenylazoximäthenyls erhitzt man p-Oxybenzenylamidoxim mit einem geringen Überschuss

von Essigsäureanhydrid wenige Minuten am Rückflusskühler zum schwachen Sieden und giesst die Reaktionsflüssigkeit in Sodalösung. Das krystallinisch abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und aus heissem Alkohol mit heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet so weisse, flache Nadeln, welche den Schmelzpunkt 185° zeigen und leicht von Alkohol, Äther, Chloroform und Alkali aufgenommen werden; etwas schwerer lösen sie sich in Benzol und heissem Wasser, kaum in Säuren.

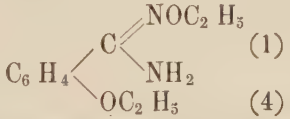
Die Analysen des p-Oxybenzenylazoximäthenyls ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1701 g Substanz gaben 0,3854 g CO_2 und 0,0776 g H_2O;

II. 0,1996 g Substanz gaben 28,7 ccm Stickstoff bei 24,5° C und 750 mm Druck.

Theorie:			Versuche:	
			I.	II
C_9 = 108	= 61,36%	C =	61,79%	—
H_8 = 8	= 4,55 „	H =	5,06 „	—
N_2 = 28	= 15,91 „	N =	—	15,92%
O_2 = 32	= 18,18 „	O =	—	—
176	100,00			

Äthyl-p-oxybenzenylamidoximäthyläther.



Um zu einem Äthyläther des p-Oxybenzenylamidoxims zu gelangen, wurde dieses in Natriumalkoholatlösung (1 : 1) gelöst und mit einem Überschuss von Jodäthyl zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol verjagt und die Reaktionsmasse mit Äther und Wasser geschüttelt, um zunächst das Jodnatrium zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde nun, um den erwarteten p-Oxybenzenylamidoximäthyläther von etwaigem Diäthylprodukt zu trennen, mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, welche das Monoäthylderivat aufnehmen musste. Letzteres versuchte ich nun durch Wasserdampf aus der sorgfältig neutralisierten

Lösung überzutreiben, allein ich konnte in dem übergegangenen Wasser keine Spur von etwa gebildetem Monoäthylderivat entdecken. Ebensowenig konnte ich dasselbe aus der, wie gesagt, genau neutralen Flüssigkeit durch Ausäthern oder Eindampfen gewinnen. Dagegen hinterliess die nunmehr verdunstete ätherische Lösung einen festen Körper, welcher sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus sehr wenig verdünntem Alkohol als rein erwies und durch die Analysen als Äthyl-p-oxybenzenylamidoximäthyläther identifiziert wurde. Sonach war nur die Hälfte des angewendeten Amidoxims in Reaktion getreten, was durch die schlechte Ausbeute bei diesem ersten Versuch, sowie durch das befriedigende Ergebnis eines zweiten bestätigt wurde, bei welchem ich nunmehr auf 1 Molek. Amidoxim 2 Molek. Natriumalkoholat und einen auf 2 Molek. berechneten Überschuss von Jodäthyl einwirken liess.

Der Schmelzpunkt dieses zweifach äthylierten p-Oxybenzenylamidoxims liegt bei 84°. Es krystallisiert aus Alkohol in derben, gelblich braunen, rhombischen Nadeln aus.

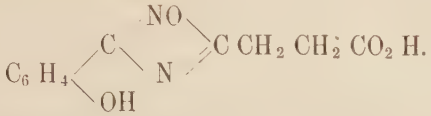
Zu den aus der Darstellung ersichtlichen Löslichkeitsverhältnissen desselben ist noch hinzuzufügen, dass Chloroform und Benzol dasselbe äusserst leicht, Säuren etwas schwerer aufnehmen, während es in Wasser unlöslich ist. Die Analysen des Äthyl-p-oxybenzenylamidoximäthyläthers gaben folgende Zahlen:

I. 0,1802 g Substanz gaben 0,4182 g CO_2 und 0,1300 g H_2O;

II. 0,1645 g Substanz gaben 19,5 ccm Stickstoff bei 23° C. und 757 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	
C_{11} = 132 =	63,46%	C =	63,29%	—	
H_{16} = 16 =	7,69 „	H =	8,01 „	—	
N_2 = 28 =	13,46 „	N =	—	13,46%	
O_2 = 32 =	15,39 „	O =	—	—	
208	100,00				

p-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure.



Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Molek. p-Oxybenzenylamidoxim und 1 Molek. Bernsteinsäureanhydrid in einem Schwefelsäurebade bei 115° C. etwa, auf welcher Temperatur das Gemisch einige Zeit erhalten wurde, entstand eine rotbraune, nach dem Erkalten völlig harte Masse, welche in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert wurde. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weisse, rötlich gefärbte, krystallinische Masse, welche, auf Thon abgepresst, selbst durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle und Hinzufügen von wenig Wasser zu der conc. heissen, alkoholischen Lösung nicht völlig gereinigt werden konnte. Erst durch abermaliges Lösen der Substanz in Natronlauge, Ausschütteln mit Äther, welcher die Verunreinigungen fortnahm, starkes Ansäuren der alkalischen Lösung und Ausäthern derselben hatte ich die Substanz soweit gereinigt, dass dieselbe konstant und glatt bei 176° schmolz und die Analysen leidlich gute Zahlen ergaben:

I. 0,1465 g Substanz gaben 0,3012 g CO_2 und 0,0644 g H_2O;

II. 0,1271 g Substanz gaben 13,5 ccm Stickstoff bei 21° C und 757,9 mm Druck.

Theorie:			Versuche:		
			I.	II.	
C_{11} = 132 =	56,41%	C =	56,07%	—
H_{10} = 10 =	4,27 „	H =	4,88 „	—
N_2 = 28 =	11,97 „	N =	—	12,11%
O_4 = 64 =	27,35 „	O =	—	—
234	100,00.			

Die p-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, gar nicht in Chloroform. Eigentümlich ist ihr Löslichkeitsver-

hältnis zu Wasser, welches tropfenweise zu ihrer absolut alkoholisch concentrierten Lösung zugesetzt, sie ausscheidet, während dieselbe auf Zusatz von viel Wasser in Lösung geht. In heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, giebt sie beim Erkalten weisse krystallinische Warzen eines Silbersalzes, welches in Ammoniak löslich ist.

Mit Barium-, Calcium- und Kupfersalzlösungen dagegen giebt die Säure keine Niederschläge.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Winter-Semester 1889/90 im I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin begonnen und im Sommer-Semester 1890 daselbst zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann auch an dieser Stelle für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Electrolyte sind in verdünnten, wässrigen Lösungen in ihre Bestandteile, die Jonen, gespalten.

II.

Der Isomorphismus ist kein sicheres Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

III.

Die Ferrocyanverbindungen lassen sich als Doppelcyanide auffassen.

VITA.

Natus sum, Werner Krone, Silesiacus, in praedio paterno, cui nomen est Ober-Peilau II, die XX. mensis Novembris anni MDCCCLXIV patre Hartwigo, quem morte praematura mihi creptum valde lugeo, matre Luisa e gente Dommes, quam superstitem gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae. Primis elementis litterarum imbutus puer decem annorum in gymnasium Vratislaviense, quod vocatur Johannëum, receptus sum. Quod cum per decem annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Vratislaviensi, Berolinensi, Monacensi studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: de Baeyer, Bamberger, Dilthey, Gabriel, de Hofmann, Koenig, Koenigs, Loewig, Lommel, Meyer, Rammelsberg, Tiemann, Wichelhaus.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.